

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :
Shigeru YOKOI et al. :
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**
Filed September 9, 2003 : Attorney Docket No. 2003-1280A

CLEANING LIQUID USED IN PROCESS
FOR FORMING DUAL DAMASCENE
STRUCTURE AND A PROCESS FOR
TREATING SUBSTRATE THEREWITH

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-262565, filed September 9, 2002, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Shigeru YOKOI et al.

By 
Matthew Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/da
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
September 9, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月 9日
Date of Application:

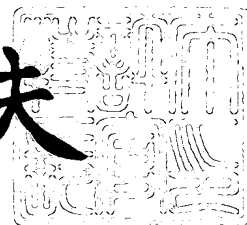
出願番号 特願2002-262565
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-262565]

出願人 東京応化工業株式会社
Applicant(s):

2003年 7月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3059474

【書類名】 特許願

【整理番号】 T01-02015

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/42

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 横井 滋

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

 【氏名】 脇屋 和正

【特許出願人】

 【識別番号】 000220239

 【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

 【代表者】 内田 春彦

【代理人】

 【識別番号】 100098800

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 洋子

 【電話番号】 03-3669-0511

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 056410

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

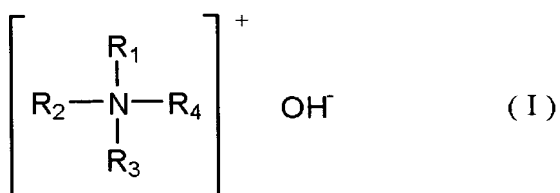
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 デュアルダマシン構造形成プロセスに用いられる洗浄液および基板の処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 デュアルダマシン構造の形成において、金属層を有する基板上に積層された低誘電体層をエッチングして、第 1 のエッチング空間を形成し、該第 1 のエッチング空間内に犠牲層を充填した後、さらに低誘電体層と犠牲層とを部分的にエッチングして、前記第 1 のエッチング空間に連通する第 2 のエッチング空間を形成した後、前記第 1 のエッチング空間内に残存する犠牲層を除去するために用いられる洗浄液であって、(a) 下記一般式 (I)



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～4 のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す〕

で表される第 4 級アンモニウム水酸化物を 1～25 質量%、(b) 水溶性有機溶媒を 30～70 質量%、および (c) 水を 20～60 質量%含有する洗浄液。

【請求項 2】 犠牲層がスピノングラス材料からなる、請求項 1 記載の洗浄液。

【請求項 3】 スピノングラス材料中に吸光性物質を含む、請求項 2 記載の洗浄液。

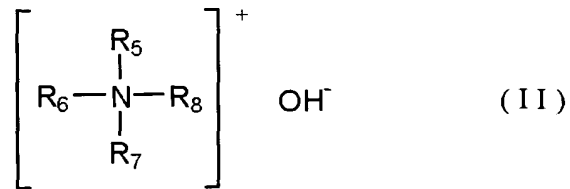
【請求項 4】 (a) 成分がテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよび／または (2-ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウムヒドロキシドである、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の洗浄液。

【請求項 5】 (b) 成分がジメチルスルホキシドである、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の洗浄液。

【請求項 6】 (a) 成分を 8～12 質量%、(b) 成分を 40～60 質量%、および (c) 成分を 30～50 質量%含有する、請求項 1～5 のいずれか 1

項に記載の洗浄液。

【請求項 7】 さらに (d) メルカプト基含有化合物、および／または (e) 下記一般式 (II)



〔式中、R₅、R₆、R₇、R₈は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～20 のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す（ただし、R₅、R₆、R₇、R₈のうちの少なくとも 1 つは炭素原子数 10 以上のアルキル基であるか、あるいは R₅、R₆、R₇、R₈のうちの少なくとも 2 つが炭素原子数 2～5 のヒドロキシアルキル基を示す〕

で表される第 4 級アンモニウム水酸化物（ただし (a) 成分以外の化合物である）を含有する、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の洗浄液。

【請求項 8】 金属層を有する基板上に積層された低誘電体層をエッチングして、第 1 のエッチング空間を形成し、該第 1 のエッチング空間内に犠牲層を充填した後、さらに低誘電体層と犠牲層とを部分的にエッチングして、前記第 1 のエッチング空間に連通する第 2 のエッチング空間を形成した後、前記第 1 のエッチング空間内に残存する犠牲層に、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の洗浄液を接触させて該犠牲層を除去する、デュアルダマシン構造を有する基板の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、デュアルダマシン構造形成プロセスに用いられる洗浄液および基板の処理方法に関する。本発明の洗浄液は、IC や LSI 等の半導体素子の製造に好適に適用される。

【0002】

【従来の技術】

ICやLSI等の半導体素子は、シリコンウェーハ等の基板上にCVD蒸着等により形成された導電性金属膜、絶縁膜や低誘電体膜上にホトレジストを均一に塗布し、これを選択的に露光、現像処理をしてホトレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして上記CVD蒸着された導電性金属膜、絶縁膜や低誘電体膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、不要のホトレジスト層を剥離液で除去して製造される。

【0003】

近年、半導体素子の高集積化とチップサイズの縮小化に伴い、配線回路の微細化および多層化が進む中、半導体素子では用いる金属膜の抵抗（配線抵抗）と配線容量に起因する配線遅延なども問題視されるようになってきた。このため、配線材料として従来おもに使用されてきたアルミニウム（Al）よりも抵抗の少ない金属、例えば銅（Cu）などを用いることが提案され、最近では、Al配線（Al、Al合金など、Alを主成分とする金属配線）を用いたものと、Cu配線（Cuを主成分とする金属配線）を用いたものの2種類のデバイスが用いられるようになってきた。

【0004】

特にCu金属配線の形成においては、Cuのエッチング耐性が低いこともあり、デュアルダマシン法を用いて、CuをエッチングすることなくCu多層配線を形成する方法が用いられている。デュアルダマシン法としては種々の方法が提案されているが、その一例を挙げると、基板上にCu層を設けた後、低誘電体膜、絶縁膜等の層間膜を積層した後、最上層にリソグラフィー技術によりホトレジストパターンを形成する。このホトレジストパターンをマスクとして低誘電体膜、絶縁膜等をエッチングしてCu層に連通するビアホールを形成する。ホトレジストパターンを剥離する。続いて該ビアホール内に、アルコキシシラン材料等からなる犠牲層を充填する。次いで、残存する多層積層の最上層に新たにホトレジストパターンを形成し、これをマスクとして低誘電体膜、絶縁膜等と犠牲層とをエッチングしてビアホールに連通する配線用の溝（トレンチ）を形成した後、ビアホール内に残存する犠牲層を洗浄・除去する。そしてホトレジストパターンを剥離した後、ビアホール、トレンチ内にめっき等によりCuを充填することにより

、多層Cu配線が形成される。

【0005】

このようなデュアルダマシン法の形成においては、犠牲層の完全な除去・洗浄が必須であるのみならず、デュアルダマシン構造に露出部を有する低誘電体層へのダメージを抑止することが必要である。

【0006】

従来、デュアルダマシン形成での犠牲層の除去に関しては、バッファードフッ酸などが用いられている（例えば、特許文献1、特許文献2参照）が、該除去液を用いた場合、低誘電体層に対するダメージ抑止が十分でないという問題がある。

【0007】

また、ホトリソグラフィ分野における4級アンモニウム系剥離液として、第4級アンモニウム塩とジメチルスルホキシドと水の混合物（特には0.5質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのジメチルスルホキシド溶液（1.5質量%含水））からなる剥離液（特許文献3）、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の極性非プロトン溶剤と、4級アンモニウム水酸化物などのアグレッシブベースを含有するストリッピング組成物（特許文献4）、ジメチルスルホキシド、アルコールアミン、水と4級アンモニウム水酸化物からなる剥離液（特許文献5）等が挙げられるが、いずれもホトレジスト等の有機膜を除去するためのものであり、デュアルダマシン法における犠牲層の除去についての開示はなく、低誘電体層へのダメージを抑止し得る効果についてその示唆もない。

【0008】

【特許文献1】

米国特許第6365529号明細書（第8欄2～6行）

【特許文献2】

米国特許第6329118号明細書（第7欄57～61行）

【特許文献3】

特開平8-301911号公報（段落番号0032、0043）

【特許文献4】

特開 2001-324823 号公報

【特許文献 5】

特開平 7-28254 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

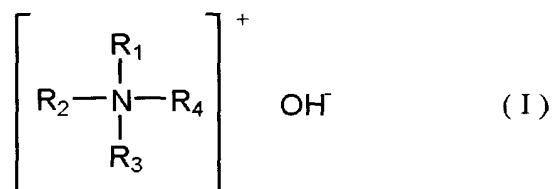
本発明は、金属層（Cu 層など）と低誘電体膜を設けた基板上への金属配線の形成において、デュアルダマシン構造形成に用いる犠牲層の除去に優れ、しかも、低誘電体層にダメージを与えないという効果をともに優れてバランスよく達成し得る洗浄液を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、デュアルダマシン構造の形成において、金属層を有する基板上に積層された低誘電体層をエッチングして、第 1 のエッチング空間を形成し、該第 1 のエッチング空間内に犠牲層を充填した後、さらに低誘電体層と犠牲層とを部分的にエッチングして、前記第 1 のエッチング空間に連通する第 2 のエッチング空間を形成した後、前記第 1 のエッチング空間内に残存する犠牲層を除去するために用いられる洗浄液であって、（a）下記一般式（I）

【0011】



【0012】

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～4 のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す〕

で表される第 4 級アンモニウム水酸化物を 1～25 質量%、（b）水溶性有機溶媒を 30～70 質量%、および（c）水を 20～60 質量%含有する洗浄液を提供する。

【0013】

また本発明は、金属層を有する基板上に積層された低誘電体層をエッチングして、第1のエッチング空間を形成し、該第1のエッチング空間内に犠牲層を充填した後、さらに低誘電体層と犠牲層とを部分的にエッチングして、前記第1のエッチング空間に連通する第2のエッチング空間を形成した後、前記第1のエッチング空間内に残存する犠牲層に、上記洗浄液を接触させて該犠牲層を除去する、デュアルダマシン構造を有する基板の処理方法を提供する。

【0014】

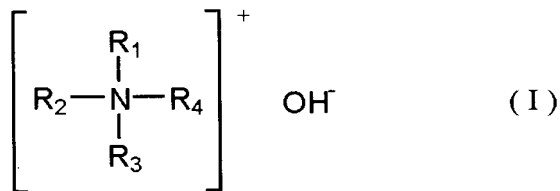
【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。

【0015】

本発明の洗浄液は、金属層、低誘電体層を有する基板上にデュアルダマシン構造を形成するプロセスにおける犠牲層除去に用いられるものであり、(a)成分は下記一般式 (I)

【0016】



【0017】

〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す〕

で表される第4級アンモニウム水酸化物である。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド〔＝TMAH〕、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルトリプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド〔＝コリン〕、(2-ヒドロキシエチル)トリエチルアンモニウムヒドロキシド、(2-ヒドロキシエチル)トリプロピルアンモニウムヒドロキシ

ド、(1-ヒドロキシプロピル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。中でも犠牲層に対する溶解性能が高いという点からTMAH、コリン等が好ましく、TMAHが最も好ましい。(a)成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0018】

(a)成分の配合量は、本発明洗浄液中、1～25質量%であり、好ましくは8～12質量%である。(a)成分の配合量が1質量%未満では犠牲層に対する溶解性能が低く十分な除去が難しく、一方、25質量%超では低誘電体層へのダメージが発生する。

【0019】

(b)成分としての水溶性有機溶媒は、水や他の配合成分と混和性のある有機溶媒であればよく、従来から慣用されているものを用いることができる。具体的にはジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体などが挙げられる。中でもジ

メチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等が好ましく用いられる。(b) 成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0020】

(b) 成分の配合量は、本発明洗浄液中、30～70質量%であり、好ましくは40～60質量%である。(b) 成分の配合量が30質量%未満では低誘電体層へのダメージが発生し、一方、70質量%超では犠牲層に対する溶解性能が低く十分な除去が難しい。

【0021】

(c) 成分としての水の配合量は、本発明洗浄液中、20～60質量%であり、好ましくは30～50質量%である。(c) 成分の配合量が20質量%未満では犠牲層に対する溶解性能が低く十分な除去が難しく、一方、60質量%超では低誘電体層へのダメージが発生する。

【0022】

本発明の洗浄液は上記(a)～(c)成分の他に、さらに(d)メルカプト基含有化合物、および/または(e)下記一般式(II)

【0023】



【0024】

[式中、R₅、R₆、R₇、R₈は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す(ただし、R₅、R₆、R₇、R₈のうちの少なくとも1つは炭素原子数10以上のアルキル基であるか、あるいはR₅、R₆、R₇、R₈のうちの少なくとも2つが炭素原子数2～5のヒドロキシアルキル基を示す)]

で表される第4級アンモニウム水酸化物(ただし(a)成分以外の化合物である)を配合してもよい。

【0025】

上記 (d) 成分としては、メルカプト基に結合する炭素原子の α 位、 β 位の少なくとも一方に、水酸基および／またはカルボキシル基を有する構造の化合物が好ましい。このような化合物として、具体的には 1-チオグリセロール、3-(2-アミノフェニルチオ)-2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、3-(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-ヒドロキシプロピルメルカプタン、2-メルカプトプロピオン酸、および 3-メルカプトプロピオン酸等が好ましいものとして挙げられる。中でも 1-チオグリセロールが特に好ましく用いられる。(d) 成分は 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【0026】

(d) 成分を配合する場合、その配合量は本発明洗浄液中、0.01～15 質量%が好ましく、特に 0.1～10 質量%である。(d) 成分を配合することにより Cu に対する腐食をより効果的に抑止し得る。

【0027】

上記 (e) 成分としては、具体的には、モノヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリ(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキシド等が好ましく用いられる。(e) 成分は 1 種または 2 種以上を用いることができる。

【0028】

(e) 成分を配合する場合、その配合量は本発明洗浄液中、0.01～15 質量%が好ましく、特に 0.1～10 質量%である。(e) 成分を配合することにより Cu に対する腐食をより効果的に抑止し得る。

【0029】

本発明に係る洗浄液の使用態様、該洗浄液を用いた本発明に係る基板の処理方法の具体的態様の一例を以下に示す。ただし本発明はこれら例示に限定されるものではない。

【0030】

本発明に用いられるデュアルダマシン法は、公知の方法を用いることができ、ビアホールを先に形成した後トレンチ(配線用の溝)を形成する「ビアファースト」法、トレンチを形成した後ビアホールを形成する「トレンチファースト」法

のいずれも含み得る。

【0031】

具体的には、例えば、基板上に金属層（導電体層）を設けた後、バリア層（エッチングストップ層）を設け、該バリア層上に、低誘電体層を積層した後、該低誘電体層上にホトレジスト層を設け、次いで該ホトレジスト層を選択的に露光、現像してホトレジストパターンを形成する。

【0032】

次いで、「ビアファースト法」では、このホトレジストパターンをマスクとして低誘電体層をエッチングして、基板上の金属層と連通させてビアホール（第1のエッチング空間）を形成した後、アッシング処理等によりホトレジストパターンを剥離する。続いて該ビアホール内に犠牲層を充填する。その後、残存する低誘電体層上に新たなホトレジストパターンを形成し、これをマスクとして低誘電体層と犠牲層とを部分的にエッチングして、上記ビアホールに連通するトレンチ（第2のエッチング空間）を形成する。

【0033】

一方、「トレンチファースト」法では、まず上記ホトレジストパターンをマスクとして低誘電体層を所定の厚さ分だけエッチングして、トレンチ（第1のエッチング空間）を形成した後、アッシング処理等によりホトレジストパターンを剥離する。続いて該トレンチパターン内に犠牲層を充填する。その後、残存する低誘電体層上に新たなホトレジストパターンを形成し、これをマスクとして、トレンチと連通させて低誘電体層と犠牲層とをエッチングし、その下部が基板上のCu層と連通するビアホール（第2のエッチング空間）を形成する。

【0034】

上記いずれかの工程後、「ビアファースト法」ではビアホール内に充填された犠牲層を、「トレンチファースト法」ではトレンチ内に充填された犠牲層を、それぞれ本発明洗浄液に接触させて除去する。このように処理された基板のビアホール、トレンチ内に金属を充填し、多層金属配線基板を作製する。

【0035】

上記金属層としては、Cu、Cu合金、Al、Al合金等が挙げられる。金属

層の形成はCVD蒸着、電解めっき法などにより行われるが、特に限定されるものでない。

【0036】

上記バリア（エッチングストッパー）層としては、SiN、SiCN、Ta、Ta₂N等が挙げられる。

【0037】

上記低誘電体層としては、「ブラックダイヤモンド」（Applied Materials社製）、「コーラル」（Novelus Systems社製）、「Aurora」（日本ASM社製）などのカーボンドープドシリコンオキシド（SiOC）系材料；「OCD T-7」、「OCD T-9」、「OCD T-11」、「OCD T-31」、「OCD T-39」（いずれも東京応化工業社製）などのMSQ（メチルシルセスキオキサン）系材料；「OCD T-12」、「OCD T-32」（いずれも東京応化工業社製）などのHSQ（ヒドロキシシルセスキオキサン）系材料等の低誘電率材料（low-k材料）が好ましいものとして挙げられるが、これら例示に限定されるものでない。

【0038】

なお、低誘電体層は金属層上に直接形成してもよい。低誘電体層の形成は、上記例示した低誘電率材料（low-k材料）を塗布後、通常350℃以上の高温で焼成して結晶化することにより行われる。

【0039】

ホトレジストとしては、KrF、ArF、F₂エキシマレーザー、あるいは電子線用に慣用されるホトレジスト材料が好適に用いられる。ホトレジストパターン形成は常法のホトリソグラフィ技術により行うことができる。

【0040】

低誘電体層のエッチングはドライエッチング等の手段で常法により行うことができる。ホトレジストパターンのアッシングも常法により行うことができる。なお、低誘電体層が、誘電率（k）3以下程度の低誘電率の場合は、耐アッシング性が低くなるため、アッシングを行わずに、公知のレジスト剥離液等でホトレジストパターンの除去を行ってもよい。

【0041】

次いで、形成された第1のエッチング空間（ビアホールあるいはトレンチ）内に犠牲層を充填するが、この犠牲層用材料は、例えばスピノングラス材料、あるいは該材料に吸光性物質を添加したものが用いられる。

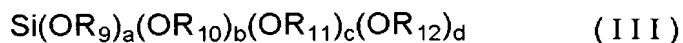
【0042】

かかるスピノングラス材料としては、以下の化合物 (i) ~ (iii) の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を、酸触媒の存在下で加水分解して得られる材料が挙げられるが、これら例示に限定されるものでない。

【0043】

(i) 下記一般式 (III)

【0044】



【0045】

〔式中、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} および R_{12} は、それぞれ独立に炭素原子数1~4のアルキル基またはフェニル基を示し； a 、 b 、 c および d は0~4の整数（ただし、 $a + b + c + d = 4$ の条件を満たす）を示す〕
で表される化合物。

【0046】

(ii) 下記一般式 (IV)

【0047】



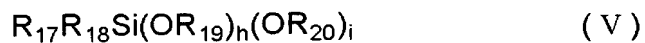
【0048】

〔式中、 R_{13} は水素、炭素原子数1~4のアルキル基またはフェニル基を示し； R_{14} 、 R_{15} および R_{16} はそれぞれ独立に炭素原子数1~4のアルキル基またはフェニル基を示し； e 、 f および g は0~3の整数（ただし、 $e + f + g = 3$ の条件を満たす）を示す〕
で表される化合物。

【0049】

(iii) 下記一般式 (V)

【0050】



【0051】

〔式中、 R_{17} および R_{18} はそれぞれ独立に水素、炭素原子数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し； R_{19} および R_{20} はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基またはフェニル基を示し； h および i は0～2の整数（ただし、 $h+i=2$ の条件を満たす）を示す〕

で表される化合物。

【0052】

上記(i)の化合物としては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリブトキシシラン、モノメトキシトリフェノキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリブトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン等が挙げられる。

【0053】

上記(ii)の化合物としては、例えばトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリフェノキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシシラン、ジフェノキシモノメトキシシラン、ジフェノキシモノエトキシシラン、ジフェノキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシブ

ロポキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノフェノキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリフェノキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリフェノキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジフェノキシシラン、エチルモノメトキシジプロポキシシラン、エチルモノメトキシジフェノキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシラン、プロピルモノメトキシジフェノキシシラン、ブチルモノメトキシジプロポキシシラン、ブチルモノメトキシジフェノキシシラン、メチルメトキシエトキシプロポキシシラン、プロピルメトキシエトキシプロポキシシラン、ブチルメトキシエトキシプロポキシシラン、メチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、エチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、プロピルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等が挙げられる。

【0054】

上記 (iii) の化合物としては、例えばジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジフェノキシシラン、メトキシエトキシシラン、メトキシプロポキシシラン、メトキシフェノキシシラン、エトキシプロポキシシラン、エトキシフェノキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシフェノキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルメトキシプロポキシシラン、エチルジフェノキシシラン、プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエトキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルジフェノキシシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラ

ン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルメチルフェノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシプロポキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジフェノキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブチルメトキシフェノキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジフェノキシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルジエトキシシラン、メチルブチルジプロポキシシラン、メチルエチルエトキシプロポキシシラン、エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルジエトキシシラン、ジブチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキシプロポキシシラン、ジブチルエトキシプロポキシシラン等が挙げられる。

【0055】

また上記スピノングラス材料に添加し得る吸光性物質としては、上記 (i) ~ (iii) の化合物と縮合し得る置換基をその構造中に有する少なくとも 1 種が好ましいものとして挙げられる。このような吸光性物質としては、スルホン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アントラセン系化合物、およびナフタレン系化合物などが挙げられる。特に、少なくとも 2 個の水酸基を有するビスフェニルスルホン系化合物およびベンゾフェノン系化合物、水酸基、ヒドロキシアルキル基、およびカルボキシル基の中から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有するアントラセン系化合物、水酸基、カルボキシル基の中から選ばれる少なくとも 1 種の置換基を有するナフタレン系化合物が好ましい。

【0056】

上記の少なくとも 2 個の水酸基を有するビスフェニルスルホン系化合物として

は、例えばビス（ヒドロキシフェニル）スルホン類、ビス（ポリヒドロキシフェニル）スルホン類が挙げられる。具体的には、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 3-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル）スルホン、ビス（5-クロロ-2, 4-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 5-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3, 4-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（3, 5-ジヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル）スルホン、ビス（5-クロロ-2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（2, 4, 6-トリヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（5-クロロ-2, 3-ジヒドロキシフェニル）スルホン等が挙げられる。

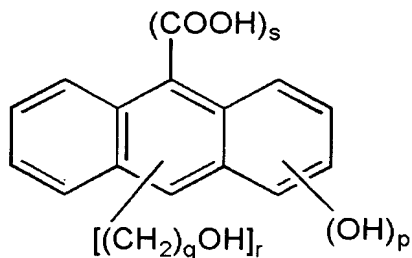
【0057】

上記の少なくとも2個の水酸基を有するベンゾフェノン系化合物としては、例えば2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-3', 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0058】

上記の水酸基、ヒドロキシアシル基、およびカルボキシル基の中から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するアントラセン系化合物としては、下記一般式(VI)

【0059】



(VI)

【0060】

(式中、pは0～8の整数、qは0～10の整数、rは0～6の整数、sは0または1であり、ただしp、qおよびrが同時に0となることはない)

で表される化合物が挙げられる。具体的には1-ヒドロキシアントラセン、9-ヒドロキシアントラセン、アントラセン-9-カルボン酸、1,2-ジヒドロキシアントラセン、1,2-ジヒドロキシ-9-カルボキシアントラセン、1,5-ジヒドロキシアントラセン、1,5-ジヒドロキシ-9-カルボキシアントラセン、9,10-ジヒドロキシアントラセン、1,2-ジヒドロキシ-9-カルボキシアントラセン、1,2,3-トリヒドロキシアントラセン、1,2,3,4-テトラヒドロキシアントラセン、1,2,3,4,5,6-ヘキサヒドロキシアントラセン、1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロキシアントラセン、1-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシメチルアントラセン、9-ヒドロキシエチルアントラセン、9-ヒドロキシヘキシルアントラセン、9-ヒドロキシオクチルアントラセン、9,10-ジヒドロキシメチルアントラセン等が例示される。

【0061】

上記の水酸基、カルボキシル基の中から選ばれる少なくとも1種の置換基を有するナフタレン系化合物としては、具体的には1-ナフトール、2-ナフトール、1-ナフタリンエタノール、2-ナフタリンエタノール、1,3-ナフタリンジオール、ナフタリン-1-カルボン酸、ナフタリン-2-カルボン酸、ナフタリン-1,4-ジカルボン酸、ナフタリン-2,3-ジカルボン酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸、ナフタリン-2,7-ジカルボン酸、ナフタレン-1-酢酸等が挙げられる。

【0062】

かかるスピノングラス材料を第1のエッチング空間（ビアホールあるいはトレンチ）に充填した後、250℃以下の比較的低温で焼成して犠牲層とする。

【0063】

なお、犠牲層材料としてのスピノングラス材料は、低誘電体層に用いられる材料と同程度のエッチング速度を有するのが好ましく、低誘電体材料と同種類の材料が用いられ得るが、上述したように低誘電体層は高温で焼成して結晶化させて形成させるのに対し、犠牲層はエッチング後、最終的には除去されるので、結晶化温度よりも比較的低温で焼成して形成する。

【0064】

次いで、低誘電体層上に新たなホトレジストパターンを形成し、これをマスクとして再び常法により第2のエッチング空間（トレンチあるいはビアホール）を形成する。これにより基板上の金属層に連通する相互接続構造であるデュアルダマシン構造が形成される。

【0065】

ここで、第1のエッチング空間内に残存する犠牲層を除去する必要があるが、本発明に係る洗浄液を接触させることにより、該エッチング空間に露出する低誘電体層部分に対してはダメージを与えることなく、犠牲層を完全に除去することができる。

【0066】

洗浄液の接触は、通常の浸漬法、パドル法、シャワー法等を用いて行うことができる。接触時間は、犠牲層が除去されるのに十分な時間であればよく、接触方法に応じて適宜調整されるが、通常1～40分間、20～80℃にて行うが、これらに限定されるものでない。

【0067】

続いてアッシング処理等により誘電体上のホトレジストパターンを剥離するが、上述したように、低誘電体層が誘電率（ k ）3以下程度の低誘電率の場合は、耐アッシング性が低くなるため、アッシングを行わずに、公知のレジスト剥離液等でホトレジストパターンの除去を行ってもよい。

【0068】

本発明の洗浄液は、低誘電体層（low-k層）に対する溶解性と、犠牲層に対する溶解性の差が大きく、選択比がとりやすい。また、従来までの犠牲層除去液として多用されていた希フッ化水素酸溶液に比べ、低誘電体層（low-k層）へのダメージを極めて小さくすることができる。

【0069】

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%で示す。

【0070】

（実施例 1～5、比較例 1～5）

Cu層を形成した基板上に、第1層としてSiN膜からなるバリア層を、第2層として低誘電体層（「OCD-T12」；東京応化工業社製）を、第3層としてSiN膜からなるバリア層を、第4層として低誘電体層（「OCD-T12」；東京応化工業社製）を形成し、この上にリソグラフィー法により形成したホトレジストパターンをマスクとして、第1～4層を通してエッチングしCu層に連通するビアホールを形成した。次いでこのビアホール内に犠牲層（「OCD-T32」；（東京応化工業社製）を充填（200℃で焼成）した後、リソグラフィー法により新たに形成したホトレジストパターンをマスクにエッチングしてトレンチを形成した。

【0071】

この基板に対して、表1に示す洗浄液に浸漬（40℃、20分間）処理を行った後、純水でリンス処理した。このときの、犠牲層の除去性（溶解性能）、低誘電体層のダメージ（腐食）の状態をSEM（走査型電子顕微鏡）を観察することにより評価した。結果を表2に示す。

【0072】

なお、犠牲層の除去性（溶解性能）、低誘電体層の腐食の状態は、それぞれ以下のようにして評価した。

【0073】

[犠牲層の除去性 (溶解性能)]

S: 犠牲層が完全に除去された (ビアホール内に残存する残渣物が全くみられなかった)

A: わずかではあるが残渣物が残っていた

【0074】

[低誘電体層の腐食の状態]

S: 腐食は全く発生しなかった

A: わずかに低誘電体層表面の腐食 (荒れ) がみられた

B: 低誘電体層表面の腐食が発生した

【0075】

【表1】

	洗 浄 液 (質量%)					
	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分	(e) 成分	その他の成分
実施例 1	TMAH (10)	DMSO (50)	(40)	—	—	—
実施例 2	Choline (10)	DMSO (50)	(40)	—	—	—
実施例 3	TMAH (5)、 Choline (5)	DMSO (50)	(40)	—	—	—
実施例 4	Choline (10)	DMSO (49.5)	(40)	1-チオグリセロール (0.5)	—	—
実施例 5	TMAH (10)	DMSO (49.5)	(40)	—	HDTMAH (0.5)	—
比較例 1	0.1 質量%バッファードフッ酸水溶液 (100)					
比較例 2	TMAH (30)	DMSO (35)	(35)	—	—	—
比較例 3	TMAH (0.5)	DMSO (60)	(39.5)	—	—	—
比較例 4	TMAH (10)	DMSO (20)	(70)	—	—	—
比較例 5	TMAH (5)	DMSO (80)	(15)	—	—	—

【0076】

なお、表1に示す各成分は以下のとおりである。

【0077】

TMAH: テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

Choline: (2-ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウムヒドロキシド

DMSO: ジメチルスルホキシド

HDTMAH: ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド

【0078】

【表2】

	犠牲層の除去性	低誘電体層に対する腐食状態
実施例 1	S	S
実施例 2	S	S
実施例 3	S	S
実施例 4	S	S
実施例 5	S	S
比較例 1	S	B
比較例 2	S	B
比較例 3	A	S
比較例 4	S	B
比較例 5	A	S

【0079】

【発明の効果】

以上詳述したように本発明によれば、金属層と低誘電体膜を設けた基板上への金属配線の形成において、デュアルダマシン形成時に用いる犠牲層の除去に優れ、しかも、低誘電体層にダメージを与えないという効果をともに優れてバランスよく達成し得る洗浄液を得ることができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属層（Cu層など）と低誘電体膜を設けた基板上への金属配線の形成において、デュアルダマシン構造形成時に用いる犠牲層の除去に優れ、しかも低誘電体層にダメージを与えないという両者の効果を奏する洗浄液を提供する。

【解決手段】 デュアルダマシン構造の形成において、金属層を有する基板上に積層された低誘電体層（low-k層）をエッチングして第1のエッチング空間を形成し、該第1のエッチング空間内に犠牲層を充填した後、さらに低誘電体層と犠牲層とを部分的にエッチングして、前記第1のエッチング空間に連通する第2のエッチング空間を形成した後、前記第1のエッチング空間内に残存する犠牲層を除去するために用いられる洗浄液であって、（a）TMAH、コリン等の第4級アンモニウム水酸化物1～25質量%、（b）水溶性有機溶媒30～70質量%、（c）水20～60質量%含有する洗浄液。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 6 2 5 6 5
受付番号	5 0 2 0 1 3 4 5 0 1 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 9 月 1 0 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 9月 9日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 6 2 5 6 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地

氏 名

東京応化工業株式会社